

Н.А. Чувасова

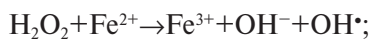
ОКИСНІ МЕТОДИ РУЙНУВАННЯ МТБЕ

Криворізький педагогічний інститут Криворізького національного університету

В роботі досліджено особливості окиснення МТБЕ (метилтертбутилового етеру) в розведених розчинів натрій гіпохлориту в умовах реакції Фентона. Було застосовано різні каталізатори та УФ-випромінювання, а також електрохімічні методи. Таким чином найбільш ефективними окисними системами щодо розкладання МТБЕ є розведені розчини натрій гіпохлориту, що активуються УФ-випромінюванням та електрохімічне окиснення на діоксидносвинцевих анодах, що модифіковані різними домішками.

Метилтертбутиловий етер (МТБЕ) – одна з найбільш розповсюджених домішок до моторного палива. Внаслідок того, що етер добре розчиняється у воді, інертний і має високу біологічну стабільність, його відносять до найбільш небезпечних забруднювачів води у порівнянні з іншими компонентами моторного палива. Присутність МТБЕ в концентраціях більш ніж 5 мкг/л призводить до значного погіршення смаку та запаху води, викликає отруєння та ризик виникнення ракових захворювань у людей та тварин [1,2]. У зв'язку з цим значна увага приділяється пошуку та розвитку різних методів видалення МТБЕ з питної води. На сьогодні окисна деструкція органічних забруднювачів єдиний можливий шлях до чистої води. Не дивлячись на те, що людство вже майже сімдесят років активно займається створенням ефективних окисних систем, у цьому питанні ще рано ставити крапку. За останні роки значно виросла кількість публікацій на цю тему [3–5]. Усе різноманіття окисних систем можна розділити на два типи: електрохімічні, особливо процеси непрямого електрохімічного окиснення, і реагентні, в основі яких лежить процес Фентона та його модифікації.

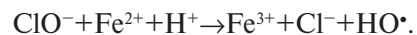
Відомо, що в разі перебігу процесу Фентона, утворюються OH^\bullet радикали за реакцією [6]



Гідроксил-радикали – сильні окисники органічних сполук, які можуть викликати їх повну руйнацію. У системі Фентона вони легко утворюються і ефективно руйнують органічні токсиканти. Але окисної активності пероксиду водню часто буває недостатньо для повної мінералізації органічних сполук. Очевидно, що пошук нових систем, більш стабільних та ефективних, в

яких генеруються гідроксил-радикали, має певні перспективи для очищення індустриальних і сільськогосподарських водних відходів, а особливо, стоків медичних закладів і фармацевтичних підприємств.

Відомо, що в біологічних системах гідроксил-радикали можуть утворюватись при взаємодії іонів заліза (Fe^{2+}) з гіпохлоритом, що призводить до руйнації кліткових мембран живих організмів. У разі цього процесу гідроксил-радикали утворюються з більшим виходом, ніж у реакції Фентона [7] за реакцією



Ефективність окисної активності розчинів натрію гіпохлориту різної концентрації (1,25 г/л, 8,5 г/л) з використанням різних каталізаторів та УФ-випромінювання при розкладанні МТБЕ порівняли з системами Фентона і електрохімічним окисненням.

Методика експерименту

Для окисної деструкції МТБЕ використовували розчини натрію гіпохлориту різної концентрації (1,25 г/л, 8,5 г/л). До розчину натрію гіпохлориту додавали різні каталізатори, водний розчин МТБЕ $c=0,742$ г/мл та перемішували. Через кожні півгодини відбирали аліквоту 2 мл. У разі наявності у пробі осаду, його попередньо відфільтрували та фільтрат аналізували на ГРХ (газорідинний хроматограф). Для виконання газохроматографічного аналізу проб, відібраних з реакційної колби, встановлюються такі умови: нерухома рідка фаза – поліетиленгліколь насичений ферохромом, температура колонки – 70°C , тиск на вході у колонку – 1,8 ат, фіксування сигналу самописцем, об'єм проби – 3 мкл. З метою оптимізації процесу та скорочення часу на його виконання використовувались каталізатори: (MnO_2 , MnSO_4 , FeSO_4 , TiO_2) та УФ-випромінювання при

оптимальному значенні рН=7.

Результати та їх обговорення

Як відомо з літератури та встановлено експериментально 30% пероксид водню не призводить до окисної деструкції органічних сполук. Процес Фентона заснований на електронному переносі між H_2O_2 і металом, що діють як гомогенний каталізатор [6] значно прискорює розкладання органічних речовин. Найбільш ефективним виявився FeSO_4 , хоча відомо, що розкладання перекису водню каталізується перехідними металами (залізо, мідь, марганець, кобальт, цирконій) та їх солями. Процес здійснювали при низьких значеннях у діапазоні рН 2–4 та мольному співвідношенні реагентів:

органічна речовина: H_2O_2 : FeSO_4 =1:15:5.

Деструкція МТБЕ за Фентоном відбулась за 5 год. Серед проміжних продуктів за допомогою ГРХ зафіксували первинні продукти деградації: тертбутиловий спирт (ТБС) та ацетон.

На відміну від пероксиду водню розчини NaOCl (1,25 г/л та 8,5 г/л) за відсутності каталізаторів можуть повільно руйнувати МТБЕ. З метою оптимізації процесу та скорочення часу на його здійснення ми використовували різні каталізатори: (MnO_2 , MnSO_4 , FeSO_4 , TiO_2) та УФ-випромінювання при оптимальному значенні рН=7. Використання манган (IV) оксиду виявилось найменш ефективним. Деструкція МТБЕ продовжувалася 5,5–6,0 год.

При аналізі кінетичних кривих було складно визначитися з кінетикою процесу при використанні розчинів NaOCl (8,5 г/л). Отримані результати показали первинне, поступове, повільне зниження концентрації МТБЕ і десь через 1,5 год різке падіння концентрації етеру. Вочевидь, в цьому випадку при окисненні МТБЕ може змінюватись природа лімітуючої стадії в разі багатостадійного процесу і кінетика окиснення не відповідає псевдопершому порядку, як це спостерігається при використанні перекису водню та електрохімічному окисненні. Результати хроматографічного аналізу також виявили проміжне утворення ТБС та ацетону.

Використання сульфату заліза, в якості каталізатора, виявилось недоцільним, так як процес сильно ускладнювався гідратуутворенням феруму при рН 7. Серед каталізаторів найкращі результати були отримані при використанні MnSO_4 . Деструкція МТБЕ протікає за 3,5–4,0 год.

Окиснення МТБЕ розчинами NaOCl у присутності TiO_2 та за використанні УФ-випромінювання протікає за короткий час – 2 год і скоріше за все відбувається за іншим механізмом, ніж у разі каталізу похідними марганцю та заліза (рис. 1).

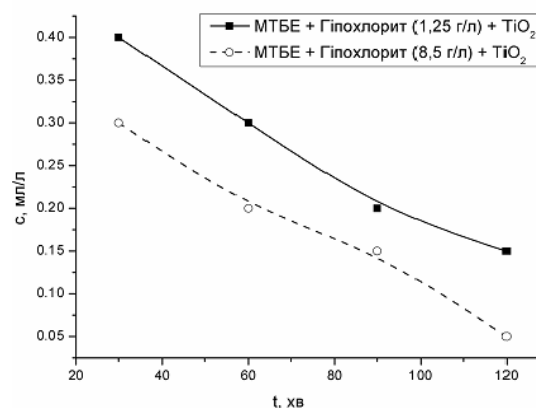
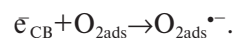
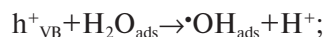
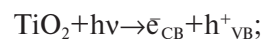
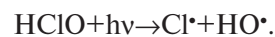


Рис. 1. Зміна концентрації МТБЕ за різних концентрацій натрію гіпохлориту в присутності TiO_2

З літературних даних відомо, що в гетерогенних реакціях TiO_2 часто використовується в якості фотокаталізатора. При цьому відбувається ціла низка реакційних переходів [8]:



Як видно зі схеми концентрація гідроксил-радикалів може залежати не тільки від природи окисника та каталізаторів, але може зростати в результаті дії фотокаталізатора, від чого час розкладу МТБЕ різко обмежується. Відомо також, що при дії УФ-випромінювання концентрація гідроксил-радикалів у розчинах гіпохлориту також зростає. Гіпохлоритна кислота може розкладатися як під дією світла, так і при нагріванні. Відомо, що при розкладанні HClO під дією ультрафіолетового випромінювання утворюються гідроксил-радикал і хлор-радикал



Фотоліз у водному розчині гіпохлоритної кислоти також протікає за цим рівнянням – світлова стадія, після чого утворені радикали беруть участь у наступних хімічних реакціях (темнові стадії), утворюючи, остаточно, молекулярний окисген і соляну кислоту. Час напівперетворення в таких реакціях залежить від довжини хвилі поглинутого світла та рН розчину, останній впливає на співвідношення молекулярної та іонної форм гіпохлориту (HClO/ClO^-) в розчині. За сонячного освітлення ($\lambda \geq 290$ нм) аніон ClO^- поглинає світло більше, ніж молекула HClO . Час напівперетворення гіпохлориту зростає при зниженні

pH розчину у зв'язку зі зниженням вмісту іонної форми. Фотоліз водного розчину гіпохлоритної кислоти, як правило, описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку. Здійснений експеримент підтвердив означену тезу. Час на руйнування МТБЕ значно скоротився і дорівнював 2,5 год (рис. 2).

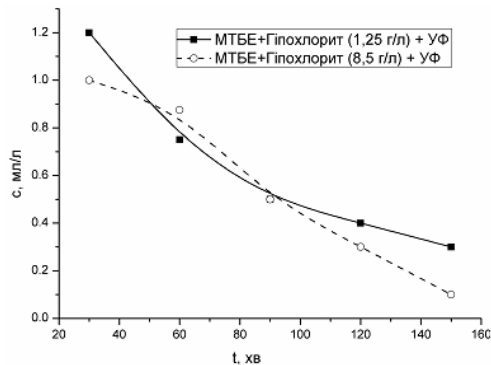


Рис. 2. Зміна концентрації МТБЕ за різних концентрацій натрію гіпохлориту під дією УФ-випромінювання

Отже окиснювальний ефект розчинів натрію гіпохлориту при УФ-випромінюванні виявився значно вищий ніж при використанні деяких катализаторів.

Руйнування МТБЕ виконували також з використанням електрохімічних методів. Електрохімічна конверсія та руйнування токсичних органічних сполук має переваги в порівнянні з класичними методами, серед яких необхідно відзначити високу ефективність, можливість контролю за перебігом реакції, безреагентність, а відповідно і невелика вартість очищення. Відомо, що процеси анодної конверсії органічних сполук базуються на перенесенні атомів кисню від молекул розчинника до продуктів окиснення, так звані реакції з перенесенням кисню [9]. В цьому випадку в процес деструкції суттєвий вклад вносять вторинні хімічні реакції, в яких окиснення органічних молекул відбувається за рахунок гідроксил-радикалів, що утворюються на анодах у результаті окиснення води.

Результати електрохімічного руйнування МТБЕ на різних анодах наведені в таблиці 1 та (рис. 3), і показують, що концентрація МТБЕ в розчині залежить від часу електролізу та матеріалу аноду. Необхідно зауважити, що в процесі електролізу ми не виявили в розчині таких типових продуктів окиснення МТБЕ як третбутиловий спирт та ацетон. Це свідчить про те, що в даному випадку повільною (лімітуючою) стадією процесу буде первинна електрохімічна або вторинна хімічна взаємодія МТБЕ з гідроксил-радикалами. Кінетичні параметри процесу у цілому будуть визначатися лімітуючою стадією. З кінетичних кривих, що отримані інтегральним графічним методом був визначений порядок реакції. У всіх ви-

падках частинний порядок реакції за МТБЕ дорівнює одиниці (таблиця).

Кінетичні параметри процесу електроокиснення МТБЕ на різних електродах

Матеріал електрода	Частинний порядок реакції за МТБЕ	Константа швидкості, $k, \text{хв}^{-1}$	Час напів-перетворення, хв
PbO_2	1	$9,40 \cdot 10^{-3}$	73,7
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$	1	$10,13 \cdot 10^{-3}$	68,4
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ni}$	1	$12,66 \cdot 10^{-3}$	54,8
$\text{PbO}_2\text{-Ni}$	1	$25,16 \cdot 10^{-3}$	27,5

У подальшому для реакції 1-го порядку були розраховані основні кінетичні параметри, що наведені в таблиці. Оскільки перебіг електрохімічної реакції є типовий гетерогенний процес, первинний порядок реакції за МТБЕ може вказувати як на дифузійний контроль доставки реагенту до електрода, так і на кінетичний контроль за електрохімічною або вторинною хімічною стадією складного процесу перетворення етеру.

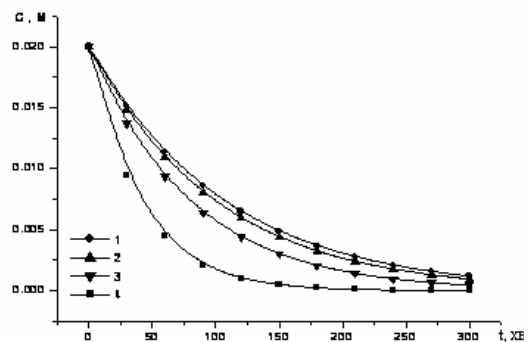


Рис. 3. Залежність концентрації МТБЕ від часу електролізу при використанні різних анодів: 1 – PbO_2 ; 2 – $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$; 3 – $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ni}$; 4 – $\text{PbO}_2\text{-Ni}$

Різниця в константах швидкостей для різних електродів вказує на кінетичну природу лімітуючої стадії, оскільки при дифузійному контролі константи не повинні відрізнятися (в цьому випадку константа швидкості реакції псевдопершого порядку визначається коефіцієнтом дифузії МТБЕ з об'єму розчину до міжфазної межі, який не залежить від матеріалу анода). Логічно припустити, що процес окиснення МТБЕ відбувається за рахунок вторинної хімічної взаємодії етеру з гідроксил-радикалами що утворюються на поверхні електрода. В цьому випадку концентрація гідроксил-радикалів буде практично постійною в часі, отже процес є квазістаціонарним (концентрацію радикалів можна включати в константу швидкості) і буде описуватись кінетичним рівнянням реакції 1-го порядку.

Висновок

Таким чином найбільш ефективними окис-

ними системами щодо розкладання МТБЕ є розведені розчини натрію гіпохлориту, що активуються УФ-випромінюванням та електрохімічне окиснення на діоксидносвинцевих анодах, які модифіковані різними домішками. Електрохімічне окиснення МТБЕ відбувається за рахунок вторинної хімічної взаємодії етеру з гідроксил-радикалами що утворюються на поверхні електрода. В цьому випадку концентрація гідроксил-радикалів буде практично постійною в часі, отже процес є квазістаціонарним (концентрацію радикалів можна включати в константу швидкості) і буде описуватись кінетичним рівнянням реакції 1-го порядку. Процес окиснення МТБЕ гіпохлоритними розчинами незалежно від концентрації натрію гіпохлориту значно прискорюється при використанні УФ-випромінювання і складає в середньому 2,0–2,5 год. Проміжні продукти розкладання ТБС та ацетон, що відповідає літературним даним. У разі електрохімічної деструкції проміжні продукти зафіксовані не були.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Froines J.* Health and Environmental Assessment of MTBE // UC Toxics Substances Research and Teaching Program. – 1998. – Vol.2. – P.37-65.
2. *Strategic Environmental Research Development Program* // SERDP Information Bulletin. – 1999. – Vol.1. – P.230-234.
3. *Low temperature catalytic decomposition and oxidation of MTBE* / Mitani M.M., Keller A.A., Golden S.J et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – Vol.34. – P.87-95.
4. *MTBE oxidation byproducts from the treatment of surface waters by ozonation and UV-ozonation* / Graham J.L., Striebich R., Patterson C.L. et al. // Chemosphere. – 2004. – Vol.54. – P.1011-1016.
5. *Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent* / Xiang-Rong Xu, Zhen-Ye Zhao, Xiao-Yan Li et al. // Chemosphere. – 2004. – Vol.55. – P.73-79.
6. *New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions* / Bossmann S.H., Oliveros E., Gub S. et al. // J. Phys. Chem. – 1998. – № 102. – P.5542-5550.
7. *Николаев А.Я.* Биологическая химия. – М. – 2004. – 566 с.
8. *Free Radical Mechanisms for the Treatment of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) via Advanced Oxidation/Reductive Processes in Aqueous Solutions* / Cooper W.J., Cramer C.J., Martin N.H. et al. // Chem. Rev. – 2009. – Vol.109. – № 3. – P.1302-1345.
9. *Oturan M.A.* An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D // J. Appl. Electrochem. – 2000. – Vol. 30. – № 4. – P.475-482

Надійшла до редколегії 16.04.2013